

## Геминальные системы

### Сообщение 50.\* Синтез и алкоголиз

#### *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевин, карбаматов, бензамидов

В. Г. Штамбург,<sup>a</sup> Е. А. Клоц,<sup>a</sup> А. П. Плешкова,<sup>b</sup> В. И. Авраменко,<sup>a</sup>  
С. П. Ивонин,<sup>a</sup> А. В. Цыганков,<sup>a</sup> Р. Г. Костяновский<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Днепропетровский национальный университет,  
Украина, 49625 Днепропетровск, пер. Научный, 134.  
Факс: (056) 24 6314. E-mail: heterosycle@ff.dsu.dp.ua

<sup>b</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.  
Факс: (095) 135 5085.

<sup>c</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4.  
Факс: (095) 938 2156. E-mail: kost@chph.ras.ru

Разработаны методы синтеза *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевин, карбаматов и бензамидов реакциями соответствующих *N*-алкокси-*N*-хлорпроизводных с Na-солями карбоновых кислот в MeCN; *N*-хлор-*N*-этокси-*n*-толуолсульфонамид в эту реакцию не вовлекается. При алкоголизе *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевин, карбаматов и *трет*-алкиламинов образуются соответствующие *N,N*-диалкоксипроизводные, а при алкоголизе *N*-ацетокси-*N*-этоксibenзамида происходит дебензоилирование.

**Ключевые слова:** *N*-алкокси-*N*-хлорпроизводные мочевин, карбаматов, бензамида, *n*-толуолсульфонамида, Na-соли карбоновых кислот, *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводные мочевин, карбаматов, третичных алкиламинов, алкоголиз, спектры ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектры, *N,N*-диалкоксиаминопроизводные мочевин и карбаматов.

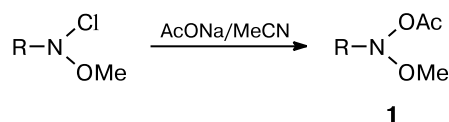
*N,N*-Диалкил-*N'*-алкокси-*N'*-хлормочевины, *N*-хлор-*N,N*-диалкоксиамины и *N*-алкокси-*N*-хлор-*трет*-алкиламины, представители геминальной системы O—N—Cl,<sup>2a</sup> характеризуются высокой анионной подвижностью Cl и являются предшественниками таких важных классов соединений, как диалкоксиамины<sup>2b,c</sup>, и триалкоксиамины<sup>2b,d</sup>, но обладают ограниченной устойчивостью<sup>2</sup>.

Сравнение со свойствами родственной геминальной системы N—C—X показывает следующее. Если в хлорметиламинах связь C—Cl полностью ионизирована, и они существуют в виде иминиевых солей R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>=CH<sub>2</sub>Cl<sup>−</sup>, то соответствующие ацетоксиметиламины существуют в ковалентной форме AcOCH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> и являются стабильными перегоняющимися веществами<sup>3</sup>. Поэтому можно было ожидать, с одной стороны, повышения устойчивости *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевин, аминов и карбаматов по сравнению с *N*-хлораналогами, а с другой стороны, появления анионной подвижности *N*-ацилоксигруппы, обеспечивающей легкий выход к *N,N*-диалкоксипроизводным.

В связи с этим в настоящей работе изучен синтез *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевин, карбаматов и их превращения в условиях алкоголиза.\*\*

Ранее описан единственный *N*-алкокси-*N*-ацилоксиамин **1** (схема 1)<sup>5</sup>.

Схема 1



R = MeO(O)CC(Me)<sub>2</sub>—

Нами найдено, что *N*-алкокси-*N*-хлормочевины также реагируют с Na- и K-солями карбоновых кислот в MeCN с образованием *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевины (схема 2).

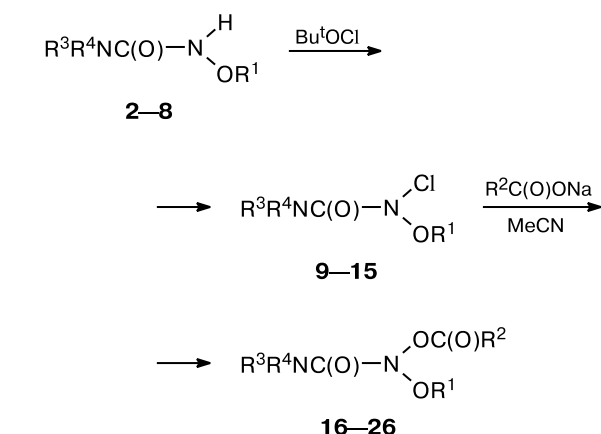
За исключением соединения **9**,<sup>6</sup> остальные *N*-алкокси-*N*-хлормочевины **10**—**15** ранее не описаны, они получены из *N*-алкоксимочевины **3**—**8** действием Bu<sup>t</sup>OCl и весьма неустойчивы в чистом виде. *N*-Алкокси-*N*-ацилоксимочевины **16**—**23** представляют собой желтоватые жидкости, а *N'*-незамещенные *N*-алкокси-*N*-ацетоксимочевины **24**—**26** — бесцветные кристаллические вещества. Большинство этих соединений ограничено устойчиво при 20 °C, однако они могут храниться при −5 °C до двух месяцев.

Ранее при исследовании *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматов не удалось осуществить нуклеофильное заме-

\* Сообщение 49 см. лит.<sup>1</sup>

\*\* Предварительные сообщения см. лит.<sup>4</sup>

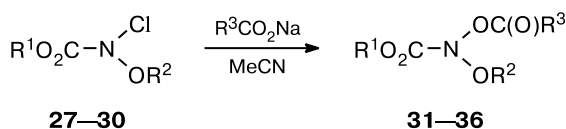
Схема 2



$\text{R}^1 = \text{Me}$  (2, 9, 16–19),  $\text{Pr}^n$  (3, 4, 10, 11, 20–22),  
 $\text{Et}$  (5, 6, 12, 13, 23, 24),  $\text{Bu}^n$  (7, 14, 25),  
 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$  (8, 15, 26)  
 $\text{R}^2 = \text{Me}$  (16, 20, 21, 23–26),  $\text{Et}$  (17 (из  $\text{EtCO}_2\text{K}$ )),  $\text{Pr}^i$  (18),  
 $\text{Ph}$  (19, 22)  
 $\text{R}^3 = \text{Me}$  (2–4, 9–11, 16–22),  $\text{CH}_2\text{Nph-1}$  (5, 12, 23),  
 $\text{H}$  (6–8, 13–15, 24–26)  
 $\text{R}^4 = \text{Me}$  (2, 3, 9, 10, 16–20),  $\text{H}$  (4–8, 11–15, 21–26)

шение хлора на алкоксигруппу в условиях алкоголиза в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ .<sup>7</sup> В настоящей работе взаимодействием *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматов 27–30 с  $\text{Na(K)}$ -солями карбоновых кислот в  $\text{MeCN}$  впервые синтезированы с высокими выходами *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматы 31–36 (схема 3).

Схема 3

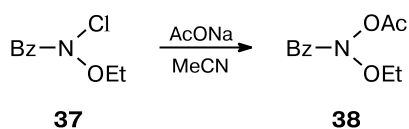


$\text{R}^1 = \text{Me}$  (27, 28, 31–33),  $\text{Et}$  (29, 30, 34–36)  
 $\text{R}^2 = \text{Me}$  (27, 29, 31, 32, 34, 35),  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  (28, 33),  $\text{Pr}^i$  (30, 36)  
 $\text{R}^3 = \text{Me}$  (31, 33, 34, 35),  $\text{Et}$  (32 (из  $\text{EtCO}_2\text{K}$ )),  $\text{Ph}$  (35)

Полученные продукты — бесцветные жидкости, при 20 °С они могут храниться до двух суток (кроме соединения 35), а при –5 °С — 3–4 месяца без заметного разложения. Соединения 31, 32, 36 перегоняются в вакууме (с частичным разложением).

Взаимодействие *N*-алкокси-*N*-хлорбензамидов с  $\text{AcONa}$  в  $\text{MeCN}$  оказалось удобным способом получения ранее описанных *N*-алкокси-*N*-ацетоксибензамидов<sup>8–11</sup>, что показано на примере получения *N*-ацетокси-*N*-этоксibenзамида 38 (схема 4).

Схема 4



Известно, что *N*-алкокси-*N*-хлорсульфонамиды не изменяются под действием  $\text{MeONa/MeOH}$ .<sup>6</sup> Нами показано, что подобно этому *N*-хлор-*N*-этокси-*n*-толуолсульфонамид 39 не реагирует с  $\text{AcONa}$  в  $\text{MeCN}$ . Таким образом, можно утверждать, что анионная подвижность хлора в *N*-алкокси-*N*-хлорсульфамидах отсутствует.

Для синтезированных *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевины и карбаматов, а также для *N*-алкокси-*N*-ацилоксиаминов анионная подвижность ацилоксигруппы подтверждается образованием соответствующих *N,N*-диалкоксиаминосоединений при алкоголизе.

*N*-Алкокси-*N*-ацилоксимочевины 16–26 при алкоголизе первичными спиртами (метанолом, этанолом, *n*-пропанолом) при 20–25 °С селективно образуют соответствующие *N,N*-диалкоксимочевины 40–47 (табл. 1, опыты 1–11). Вторым продуктом алкоголиза является соответствующая карбоновая кислота, идентифицированная по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей и с помощью ГЖХ (схема 5).

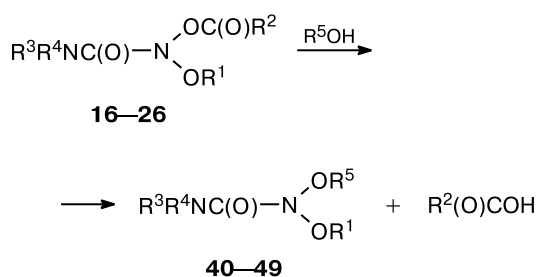
Алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевин пропан-2-олом в обычных условиях требует значительно времени. Так *N*-ацетокси-*N*-*n*-пропилокси-*N'*,*N'*-замещенные мочевины 20, 21 под действием пропан-2-ола превращаются в *N*-изопропилокси-*N*-*n*-пропилокси-*N'*,*N'*-замещенные мочевины 48, 49 только на 71–75% за 22 суток (см. табл. 1, опыты 12, 13), а полная конверсия происходит только через 51 сутки (см. табл. 1, опыт 14). При кипячении в пропан-2-оле соединение 20 исчезает за 5 ч, однако выход продукта 49 существенно снижается (см. табл. 1, опыт 15). *N*-Ацетокси-*N*-*n*-пропилоксимочевина 20 после выдерживания в *tert*-бутиловом спирте в течение 70 ч

Таблица 1. *N,N*-Диалкоксимочевины  $\text{R}^3\text{R}^4\text{NC(O)N(OR}^1\text{)OR}^5$  40–49, полученные алкоголизом *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевин

| Опыт | Исходное соединение | Спирт                  | $T^\circ/\text{°C}$ | Время реакции/ч | Продукт реакции | Выход (%)         |
|------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| 1    | 16                  | $\text{Pr}^n\text{OH}$ | 30                  | 264             | 40              | 81.5              |
| 2    | 20                  | $\text{MeOH}$          | 20                  | 55              | 40              | 80.1              |
| 3    | 17                  | $\text{EtOH}$          | 25–30               | 217             | 41              | 97.4              |
| 4    | 18                  | $\text{Pr}^n\text{OH}$ | 25–30               | 255             | 40              | 95.4              |
| 5    | 21                  | $\text{MeOH}$          | 25                  | 169             | 42              | 92.2              |
| 6    | 22                  | $\text{MeOH}$          | 20                  | 45              | 42              | 56.0              |
| 7    | 23                  | $\text{MeOH}$          | 22                  | 92              | 43              | 99.5              |
| 8    | 24                  | $\text{MeOH}$          | 20                  | 103             | 44              | 88.1              |
| 9    | 25                  | $\text{MeOH}$          | 30                  | 30              | 45              | 92.2              |
| 10   | 25                  | $\text{EtOH}$          | 30                  | 142             | 46              | 88.4              |
| 11   | 26                  | $\text{MeOH}$          | 20                  | 960 (40 д)      | 47              | 95.2              |
| 12   | 21                  | $\text{Pr}^i\text{OH}$ | 20                  | 450             | 48              | 71.0              |
| 13   | 20                  | $\text{Pr}^i\text{OH}$ | 20                  | 527             | 49              | 75.4 <sup>b</sup> |
| 14   | 20                  | $\text{Pr}^i\text{OH}$ | 20                  | 1224 (51 д)     | 49              | 91.9              |
| 15   | 20                  | $\text{Pr}^i\text{OH}$ | 82                  | 5               | 49              | 25.5              |

<sup>a</sup> Температура реакции. <sup>b</sup> С примесью исходного соединения, соотношение 49/20 ~3 (данные ЯМР  $^1\text{H}$ ).

Схема 5



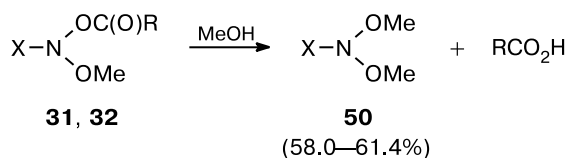
$\text{R}^1 = \text{Me}$  (**40**, **41**),  $\text{Et}$  (**43**, **44**),  $\text{Pr}^n$  (**40**, **42**, **48**, **49**),  
 $\text{Bu}^n$  (**45**, **46**),  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$  (**47**)  
 $\text{R}^3 = \text{H}$  (**44--47**),  $\text{Me}$  (**40--42**, **48**, **49**),  $\text{CH}_2\text{Nph-1}$  (**43**)  
 $\text{R}^4 = \text{H}$  (**42--48**),  $\text{Me}$  (**40**, **41**, **49**)  
 $\text{R}^5 = \text{Me}$  (**40**, **42--45**, **47**),  $\text{Et}$  (**41**, **46**),  $\text{Pr}^n$  (**40**),  $\text{Pr}^i$  (**48**, **49**)

**40:**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^5 = \text{Pr}^n$ ;  $\text{R}^1 = \text{Pr}^n$ ,  $\text{R}^5 = \text{Me}$

остается неизменной, возврат составил ~93%. Подобная стерическая затрудненность реакции алкохолиза *трет*-бутиловым спиртом отмечалась для *N*-алкокси-*N*-хлораминов<sup>2b</sup> и для *N*-алкокси-*N'*,*N'*-диметил-*N*-хлормочевин<sup>6</sup>.

При алкохолизе *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматов также происходит замещение *N*-ацилоксигруппы на алкоксигруппу. При метанолизе метил-*N*-ацилокси-*N*-метоксикарбаматов **31**, **32** с удовлетворительными выходами образуется метил-*N,N*-диметоксикарбамат **50** (схема 6).

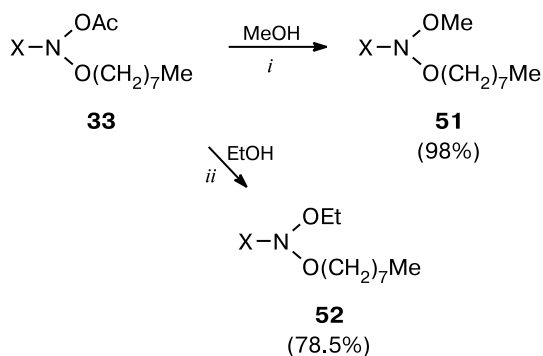
Схема 6



$\text{X} = \text{MeOC(O)}$   
 $\text{R} = \text{Me}$  (**31**),  $\text{Et}$  (**32**)

Метил-*N*-ацетокси-*N*-*n*-октилоксикарбамат **33** превращается в соответствующий *N*-метокси-*N*-*n*-ок-

Схема 7

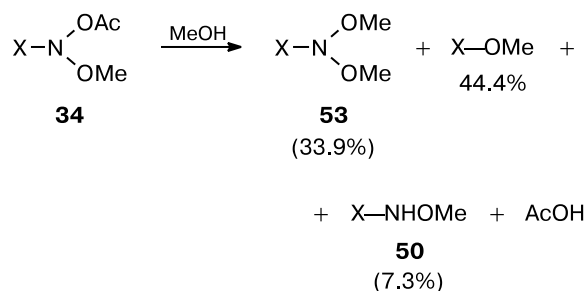


$\text{X} = \text{MeOC(O)}$   
*i.* 3 суток. *ii.* 120 суток.

тилоксикарбамат **51** при метанолизе за 3 суток (20 °C), а полный этанолиз в *N,N*-диалкоксикарбамат **52** завершается за 120 суток (схема 7).

При метанолизе этил-*N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамата **34** наряду с этил-*N,N*-диметоксикарбаматом **53** образуются метилэтилкарбонат и этил-*N*-метоксикарбамат **54** (схема 8).

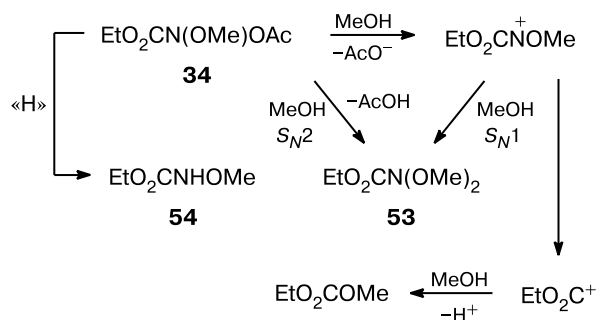
Схема 8



$\text{X} = \text{EtOC(O)}$

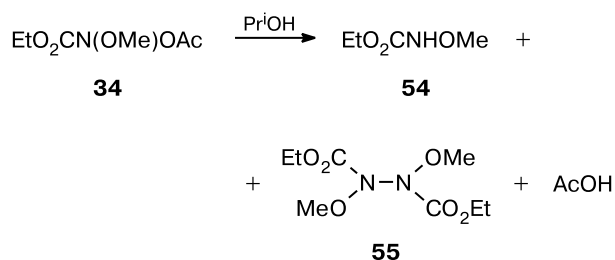
При этом нуклеофильное замещение по азоту с образованием *N,N*-диметоксиуретана **53** не является доминирующим и осуществляется, по-видимому, как по  $\text{S}_{\text{N}}1$ -, так и по  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизмам. Окислительно-восстановительные превращения с образованием *N*-метоксиуретана **54** также не доминируют. Основным процессом является, вероятно, фрагментация нитрениевого катиона, генерирующегося из соединения **34**, до более устойчивого этоксикарбонильного катиона (схема 9).

Схема 9



Выдерживание соединений **31** и **34** в *трет*-бутиловом спирте не приводит к образованию *N,N*-диалк-

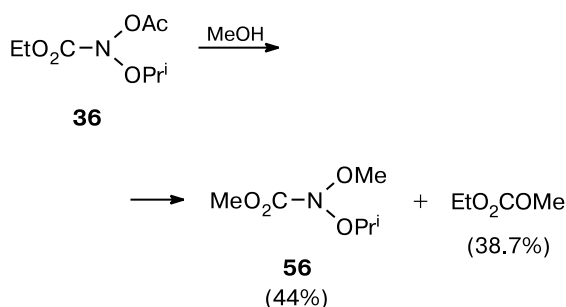
Схема 10



оксикарбаматов. При выдерживании соединения **34** в пропан-2-оле образуются уретан **54** и гидразин **55** (схема 10).

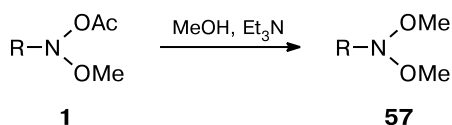
Метанолиз этил-*N*-ацетокси-*N*-изопропилокси-карбамата **36** приводит к этил-*N*-метокси-*N*-изопропилоксикарбамату **56** и метилэтилкарбонату с близкими выходами (схема 11).

Схема 11



Метанолиз *N*-ацетокси-*N*-метоксиамины **1** приводит к *N,N*-диметоксиамину **57** (схема 12).

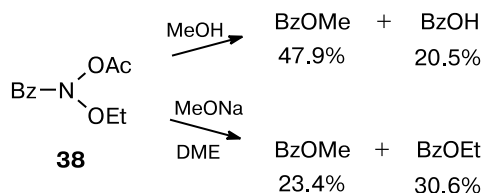
Схема 12



R = MeO(O)CCMe<sub>2</sub>—

В отличие от алкоголиза *N*-алкокси-*N*-ацилокси-производных мочевины, карбаматов и аминов, при метанолизе *N*-ацетокси-*N*-этоксibenзамида **38** продукты нуклеофильного замещения у азота вообще не образуются, выделены лишь метилбензоат и бензойная кислота. Попытка осуществить замещение ацетоксигруппы на метоксигруппу в апротонной среде также не удалась: при обработке соединения **38** MeONa в DME образуется смесь метил- и этилбензоатов (схема 13).

Схема 13



Метилбензоат образуется, вероятно, в результате атаки MeO<sup>−</sup> по карбонильному фрагменту бензоильной группы, а этилбензоат — вследствие миграции бензоильной группы с атома азота на соседний атом кислорода, путем так называемой гетероатомной перегруппировки при азоте, HERON (*Heteroatomic*

*Rearrangement on Nitrogen*), характерной для *N*-алкокси-*N*-ацилоксибензамидов<sup>12</sup>.

Таким образом, удобным способом получения различных *N*-алкокси-*N*-ацилоксисоединений является взаимодействие *N*-алкокси-*N*-хлорсоединений, обладающих анионно-подвижным атомом хлора, с Na-солями карбоновых кислот в MeCN. При алкоголизе *N*-алкокси-*N*-ацилоксисоединений, в зависимости от природы третьего заместителя у азота и спирта, могут протекать как нуклеофильное замещение у азота, так и окислительно-восстановительные процессы и элиминирование.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре «Varian VXP-300» (300 МГц, внутренний стандарт — Me<sub>4</sub>Si) и на спектрометре «Tesla-567A» (100 МГц, внутренний стандарт — (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O), химические сдвиги приведены в δ-полосе (м.д.), КССВ в Герцах. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 в тонком слое. Масс-спектры получали на приборе «Kratos MS 890» в режиме химической ионизации (ХИ, газ-реагент — изобутан) и электронного удара (ЭУ, 70 эВ). ГЖХ-анализ выполняли с использованием хроматографа «Цвет-5» (пламенно-ионизационный детектор, стеклянная колонка 2400×3, 5% SE-30 на Chromaton N-AW). Растворители очищали стандартными методами: MeCN перегоняли над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Et<sub>2</sub>O и PhH — над Na, MeOH, EtOH — над Ca. Карбоксилаты натрия сушили в вакууме (1 Торр) при 100 °С.

**Метил-2-(*N*-ацетокси-*N*-метоксиамино)-2-метилпропионат (**1**)** получен согласно известной методике<sup>5</sup>.

*N,N*-Диметил-*N'*-метоксимочевина (**2**) и *N,N*-диметил-*N'*-хлор-*N'*-метоксимочевина (**9**) получены согласно ранее описанным методикам<sup>6</sup>.

*N,N*-Диметил-*N'*-*n*-пропилоксимочевина (**3**) получена из диметилкарбамоилхлорида и пропилоксиамины аналогично соединению **2** с выходом 67%, бесцветная жидкость, т. кип. 117—118 °С (2 Торр), *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4650. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0.95 (т, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, *J* = 7.2); 1.67 (секст, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, *J* = 7.2); 2.91 (с, 6 H, NMe<sub>2</sub>); 3.81 (т, 2 H, NOCH<sub>2</sub>, *J* = 7.2); 7.41 (с, 1 H, NHO). Найдено (%): C, 49.16; H, 9.72; N, 19.08. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): C, 49.30; H, 9.65; N, 19.16.

*N*-Метил-*N'*-*n*-пропилоксимочевина (**4**). К раствору 1.98 г (26.3 ммоль) пропилоксиамины в 10 мл Et<sub>2</sub>O прибавили по каплям раствор 1.50 г (26.3 ммоль) MeNCO в 6 мл Et<sub>2</sub>O, выдерживали 6 суток при 20 °С, отфильтровали осадок, раствор упарили в вакууме (10 Торр). Получено 3.15 г (90.5%) соединения **4**, бесцветная жидкость, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4550. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0.95 (т, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, *J* = 7); 1.67 (секст, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, *J* = 7); 2.86 (уш.с, 3 H, NMe); 3.77 (т, 2 H, NOCH<sub>2</sub>, *J* = 7); 5.73 (с, 1 H, NH); 7.61 (с, 1 H, NHO). Найдено (%): C, 45.67; H, 8.95; N, 21.46. C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): C, 45.44; H, 9.15; N, 21.20.

*N*-(1-Нафтил)метил-*N'*-этоксимочевина (**5**). К раствору 2.11 г (11.5 ммоль) 1-нафтилметилизоцианата в 11 мл PhH прибавили раствор 1.09 г (17.8 ммоль) этоксиамины в 3 мл PhH, выдерживали 2 суток при 20 °С, отфильтровали выпавший осадок, промыли 5 мл PhH. Получено 2.09 г (74%) соединения **5**, бесцветные кристаллы, т.пл. 145—146 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1.16 (т, 3 H, OCH<sub>2</sub>Me, *J* = 7); 3.75 (к, 2 H, OCH<sub>2</sub>Me, *J* = 7); 4.73 (д, 2 H, CH<sub>2</sub>NH, *J* = 6.3); 7.37—7.57 (м, 5 H, C(3)H, C(5)H, C(6)H, C(7)H

и NH); 7.83 (д, 1 H, C(4)H,  $J = 8.1$ ); 7.93–7.96 (м, 1 H, C(2)H); 8.16–8.18 (м, 1 H, C(8)H); 9.14 (с, 1 H, NHO). Найдено (%): C, 68.73; H, 6.51; N, 11.38.  $C_{14}H_{16}N_2O_2$ . Вычислено (%): C, 68.83; H, 6.60; N, 11.47.

***N*-н-Додецилоксимочевина (8).** К раствору 0.75 г (3.7 ммоль) *n*-додецилоксиамина в 8 мл AcOH прибавили порциями при перемешивании 0.97 г (18.9 ммоль) NaOCN, перемешивали 2 ч, выдержали 10 ч, удалили AcOH в вакууме (1 Торр), остаток экстрагировали 50 мл  $CH_2Cl_2$ . Из экстракта отогнали 40 мл  $CH_2Cl_2$ , отфильтровали выпавший осадок, промыли 10 мл гексана. Получено 0.61 г (67%) мочевины **8**, бесцветные кристаллы, т.пл. 124–125 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.88 (т, 3 H, Me,  $J = 7.2$ ); 1.23–1.40 (м, 18 H,  $OCH_2CH_2(CH_2)_9Me$ ); 1.64 (квинт, 2 H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 7.2$ ); 3.84 (т, 2 H,  $OCH_2$ ,  $J = 7.2$ ); 5.56 (с, 2 H,  $NH_2$ ); 7.66 (с, 1 H, NHO). Найдено (%): N, 11.51.  $C_{13}H_{28}N_2O_2$ . Вычислено (%): N, 11.46. Из  $CH_2Cl_2$ -фильтрата после осаждения гексаном дополнительно выделено 0.28 г (30.7%) мочевины **8**.

***N*-Этоксимочевина (6)** получена аналогично соединению **8** из  $EtONH_2$ , NaOCN и AcOH, выход 52%, бесцветные кристаллы, т.пл. 85–86 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.27 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 3.93 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 5.64 (с, 2 H,  $NH_2$ ); 7.88 (с, 1 H, NHO). Найдено (%): N, 26.95.  $C_3H_8N_2O_2$ . Вычислено (%): N, 26.91.

***N*-н-Бутоксимочевина (7)** получена аналогично соединению **8** из  $Bu^iONH_2$ , NaOCN и AcOH, выход 82%, бесцветные кристаллы, т.пл. 109–111 °С ( $CHCl_3$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.94 (т, 3 H,  $CH_2Me$ ,  $J = 6.5$ ); 1.39 (секст, 2 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 6.5$ ); 1.65 (квинт, 2 H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 6.5$ ); 3.83 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 6.5$ ); 5.72 (с, 2 H,  $NH_2$ ); 8.00 (с, 1 H, NHO). Найдено (%): C, 45.19; H, 8.98; N, 21.06.  $C_3H_{12}N_2O_2$ . Вычислено (%): C, 45.44; H, 9.15; N, 21.20.

**Синтез *N*-алкокси-*N*-хлормочевин 10–15 (общая методика).** К раствору 1.7 ммоль *N*-алкоксимочевин **3–8** в 5 мл  $CH_2Cl_2$  при –30 °С добавили раствор 0.28 г (2.6 ммоль)  $Bu^iOCl$  в 3 мл  $CH_2Cl_2$ , выдерживали 0.5 ч при 20 °С, удаляли растворитель в вакууме, остаток выдержали при 1 Торр. Таким образом получены соединения **10–15**.

***N,N*-Диметил-*N'*-н-пропокси-*N'*-хлормочевина (10),** выход 97.8%, желтая жидкость,  $n_D^{25}$  1.4680, при 20 °С нестабильна. Спектр ЯМР  $^1H$  (100 МГц,  $CCl_4$ ): 0.93 (т, 3 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 6.7$ ); 1.69 (секст, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 6.7$ ); 3.00 (с, 6 H,  $NMe_2$ ); 3.97 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 6.7$ ). Найдено (%): Cl, 19.51.  $C_6H_{13}ClN_2O_2$ . Вычислено (%): Cl, 19.63.

***N*-Метил-*N'*-н-пропилокси-*N'*-хлормочевина (11),** выход 98.5%, желтая жидкость,  $n_D^{20}$  1.4720. Спектр ЯМР  $^1H$  (100 МГц,  $CCl_4$ ): 0.97 (т, 3 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 1.71 (секст, 2 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 2.85 (д, 3 H, MeN,  $J = 4.7$ ); 3.93 (т, 2 H,  $NOCH_2$ ,  $J = 7$ ); 6.60 (уш.с, 1 H, NH). Найдено (%): Cl, 21.08.  $C_5H_{11}ClN_2O_2$ . Вычислено (%): Cl, 21.28.

***N*-(1-Нафтил)метил-*N'*-хлор-*N'*-этоксимочевина (12).** Выход количественный, желтоватая вязкая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.21 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 4.04 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 4.95 (д, 2 H,  $CH_2NH$ ,  $J = 5.7$ ); 6.42 (уш.с, 1 H, NH); 7.40–7.61 (м, 4 H, C(3)H, C(5)H, C(6)H, C(7)H); 7.83–7.93 (м, 2 H, C(2)H, C(4)H); 8.00 (д, 1 H, C(8)H,  $J = 8.1$ ). Найдено (%): Cl, 12.43.  $C_{14}H_{15}ClN_2O_2$ . Вычислено (%): Cl, 12.72.

***N*-Хлор-*N*-этоксимочевина (13),** выход 98%, густая бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.24 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ); 4.11 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ); 5.31 (с, 2 H,  $NH_2$ ). Найдено (%): Cl, 25.20.  $C_3H_7ClN_2O_2$ . Вычислено (%): Cl, 25.59.

***N*-н-Бутокси-*N*-хлормочевина (14),** выход 98%, бесцветные кристаллы, т.пл. 24–26 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1H$

(100 МГц,  $CCl_4$ ): 0.96 (т, 3 H,  $CH_2Me$ ,  $J = 6.3$ ); 1.1–1.8 (м, 4 H,  $CH_2CH_2Me$ ); 3.96 (т, 2 H,  $OCH_2$ ,  $J = 6.3$ ); 6.2 (с, 1 H, NH); 7.20 (с, 1 H, NH). Найдено (%): C, 35.82; H, 6.44; N, 16.81.  $C_5H_{11}ClN_2O_2$ . Вычислено (%): C, 36.05; H, 6.65; N, 16.81.

***N*-н-Додецилокси-*N*-хлормочевина (15),** выход 100%, бесцветное твердое вещество, т.пл. 69–72 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.88 (т, 3 H, Me,  $J = 6.8$ ); 1.14–1.47 (м, 18 H,  $NOCH_2CH_2(CH_2)_9Me$ ); 1.69 (квинт, 2 H,  $NOCH_2CH_2$ ,  $J = 6.8$ ); 4.04 (т, 2 H,  $NOCH_2$ ,  $J = 6.8$ ); 6.15 (уш.с, 1 H, NH); 6.31 (уш.с, 1 H, NH). Найдено (%): Cl, 12.59.  $C_{13}H_{27}ClN_2O_2$ . Вычислено (%): Cl, 12.72.

**Синтез *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевин 16–26 (общая методика).** Смесь раствора 8 ммоль *N*-алкокси-*N*-хлормочевин **9–15** и 20 ммоль  $AcONa$  в 20 мл MeCN перемешивали 25 ч при 20 °С (для получения соединения **26** — 58 ч), отфильтровали осадок, промыли  $Et_2O$ , упарили фильтрат в вакууме (20 Торр), остаток экстрагировали 15 мл бензола. Бензольный экстракт упарили в вакууме, остаток выдерживали 0.5 ч при 20 °С и 2 Торр.

***N*-Апетокси-*N'*,*N'*-диметил-*N'*-метоксимочевина (16),** выход 87.0%, желтоватая жидкость, т.кип. 64–65 °С (1 Торр) (с разл.),  $n_D^{25}$  1.4540. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 2.16 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 3.03 (с, 3 H,  $NMe_2$ ); 3.85 (с, 3 H,  $NOMe$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 175 [ $M - H$ ]<sup>+</sup> (5.4); 162 (3.3); 161 (4.2); 160 (3.6); 149 (10.7); 146 (24.6); 133 (4.0); 132 (8.2); 130 (13.5); 129 (12.3); 119 (10.6); 118 (13.1); 117 (51.4); 104 (9.9); 89 (18.3); 88 (18.7); 85 (30.1); 72 (100); 61 (25.8); 45 (94.5). Найдено (%): C, 40.67; H, 6.83; N, 15.67.  $C_6H_{12}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 40.91; H, 6.87; N, 15.90.

***N,N*-Диметил-*N'*-метокси-*N'*-пропионилоксимочевина (17),** выход 89.9%, желтоватая жидкость, т.кип. 62 °С (2 Торр) (с разл.),  $n_D^{20}$  1.4529. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.21 (т, 3 H,  $CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 2.45 (к, 2 H,  $CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 3.04 (с, 6 H,  $NMe_2$ ); 3.86 (с, 3 H,  $NOMe$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 190  $M^+$  (12.0); 189 (6.6); 175 (5.3); 174 (3.5); 161 (5.6); 159 (3.7); 158 (5.5); 146 (21.5); 133 (5.7); 130 (11.0); 119 (14.5); 118 (13.6); 117 (61.0); 104 (10.4); 89 (14.0); 85 (23.7); 75 (19.0); 72 (100); 56 (17.3); 45 (87.9); Найдено (%): C, 44.38; H, 7.50; N, 14.44.  $C_7H_{14}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 44.20; H, 7.42; N, 14.73.

***N*-Изобутироилокси-*N'*,*N'*-диметил-*N*-метоксимочевина (18),** после дополнительной очистки перемешиванием пентанового раствора со смесью  $NaHCO_3$  и воды, выход 78.3%, желтоватая жидкость,  $n_D^{20}$  1.4462. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.24 (д, 6 H,  $CHMe_2$ ,  $J = 6.9$ ); 2.69 (септ, 1 H,  $CHMe_2$ ,  $J = 6.9$ ); 3.03 (с, 6 H,  $NMe_2$ ); 3.85 (с, 3 H,  $NOMe$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 204 [ $M$ ]<sup>+</sup> (1.1); 189 (2.9); 173 (1.5); 73 (36.4); 72 (100); 71 (33.8); 44 (73.5); 43 (91.9). Найдено (%): C, 47.32; H, 7.98; N, 13.60.  $C_8H_{16}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 47.05; H, 7.90; N, 13.72.

***N*-Бензоилокси-*N'*,*N'*-диметил-*N*-метоксимочевина (19),** выход 77.1%, бесцветная вязкая жидкость,  $n_D^{20}$  1.5250. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 3.07 (уш.с, 6 H,  $NMe_2$ ); 3.96 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 7.47 (т, 2 H, C(3)H, C(5)H,  $J = 7.5$ ); 7.61 (т, 1 H, C(4)H,  $J = 7.5$ ); 8.09 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H,  $J = 7.5$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 238 [ $M$ ]<sup>+</sup> (0.2); 208 (1.1); 192 (1.8); 149 (9.2); 148 (30.9); 106 (36.7); 105 (100); 77 (94.0); 72 (97.0). Найдено (%): C, 55.71; H, 6.01; N, 11.52.  $C_{11}H_{14}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 55.46; H, 5.92; N, 11.76.

***N*-Апетокси-*N'*,*N'*-диметил-*N*-н-пропоксимочевина (20),** выход 90.9%, желтоватая жидкость,  $n_D^{20}$  1.4561. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.95 (т, 3 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 1.68 (секст, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 2.15 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 3.04 (с, 6 H,  $NMe_2$ ); 4.04 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 1784 (C=O), 1732 (C=O). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 206 [ $M + 2 H$ ]<sup>+</sup> (17.3); 205

$[M + H]^+$  (100); 204  $M^+$  (19.4); 203 (11.9); 174 (15.3); 160 (16.0); 148 (10.8); 132 (25.8). Найдено (%): C, 47.12; H, 8.02; N, 13.65.  $C_8H_{16}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 47.05; H, 7.90; N, 13.72.

***N*-Ацетокси-*N'*-метил-*N*-*n*-пропоксимочевина (21)**, выход 92.0%, бесцветная жидкость,  $n_D^{20}$  1.4549. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.96 (т, 3 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 1.71 (секст, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 2.18 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 2.90 (д, 3 H,  $NHMe$ ,  $J = 4.8$ ); 4.04 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 6.16 (с, 1 H, NH). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 1795 (C=O), 1730 (C=O). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 192  $[M + 2 H]^+$  (8.1); 191  $[M + H]^+$  (82.4); 189 (0.6); 175 (3.0); 147 (11.2); 133 (83.8); 131 (100). Найдено (%): C, 44.34; H, 7.23; N, 14.61.  $C_7H_{14}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 44.20; H, 7.42; N, 14.73.

***N*-Бензоилокси-*N'*-метил-*N*-*n*-пропоксимочевина (22)**, выход 86.2%, бесцветная вязкая жидкость,  $n_D^{20}$  1.5171. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.95 (т, 3 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 1.74 (секст, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 2.94 (д, 3 H,  $NHMe$ ,  $J = 5.1$ ); 4.12 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 6.23 (уш.с, 1 H, NH); 7.47 (т, 2 H, C(3)H, C(5)H,  $J = 7.2$ ); 7.61 (т, 1 H, C(4)H,  $J = 7.2$ ); 8.07 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H,  $J = 7.2$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 253  $[M + H]^+$  (100); 252  $M^+$  (20.8); 106 (5.5); 105 (37.8); 90 (6.2); 78 (8.5). Найдено (%): C, 57.40; H, 6.55; N, 10.98.  $C_{12}H_{16}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 57.13; H, 6.39; N, 11.10.

***N*-Ацетокси-*N'*-(1-нафтил)метил-*N*-этоксимочевина (23)**, выход 98.1%, вязкая желтоватая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.20 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 2.19 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 4.07 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 4.91 (д, 2 H,  $CH_2NH$ ,  $J = 6.1$ ); 6.41 (уш.с, 1 H, NH); 7.25–7.70 (м, 4 H, C(3)H, C(5)H, C(6)H, C(7)H); 7.83–7.93 (м, 2 H, C(2)H, C(4)H); 7.99 (д, 1 H, C(8)H,  $J = 8$ ). Найдено (%): C, 63.79; H, 6.21; N, 9.14.  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 63.57; H, 6.00; N, 9.27.

***N*-Ацетокси-*N*-этоксимочевина (24)**, выход 80.8%, бесцветные кристаллы, т.пл. 93–95 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.32 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 2.18 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 4.14 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 6.06 (уш.с, 2 H,  $NH_2$ ). Найдено (%): C, 37.30; H, 6.31; N, 17.15.  $C_5H_{10}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 37.04; H, 6.22; N, 17.28.

***N*-Ацетокси-*N*-бутоксимочевина (25)**, выход 84.4%, бесцветные кристаллы, т.пл. 53–55 °С (гексан). Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.95 (т, 3 H,  $CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 1.38 (секст, 2 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 1.67 (квint, 2 H,  $OCH_2CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 2.19 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 4.09 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 7.5$ ); 6.11 (уш.с, 2 H,  $NH_2$ ). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 1790 (C=O); 1730 (C=O). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 191  $[M + H]^+$  (11.2); 190  $[M]^+$  (100); 159 (7.7); 134 (21.5); 131 (5.0); 117 (15.2); 103 (51.4). Найдено (%): C, 44.93; H, 7.72; N, 14.60.  $C_7H_{14}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 44.20; H, 7.42; N, 14.73.

***N*-Ацетокси-*N*-додецилоксимочевина (26)**, выход 84.5%, бесцветные кристаллы, т.пл. 63–64 °С (гексан). Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.88 (т, 3 H, Me,  $J = 6.9$ ); 1.10–1.20 (м, 18 H,  $NOCH_2CH_2(CH_2)_9Me$ ); 1.68 (квint, 2 H,  $NOCH_2CH_2$ ,  $J = 6.9$ ); 2.18 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 4.08 (т, 2 H,  $NOCH_2CH_2$ ,  $J = 6.9$ ); 5.94 (с, 2 H,  $NH_2$ ). Найдено (%): C, 59.65; H, 10.12; N, 9.07.  $C_{15}H_{30}N_2O_4$ . Вычислено (%): C, 59.58; H, 10.00; N, 9.26.

**Метил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамат (27)** получен по описанной ранее методике<sup>7</sup>.

**Синтез *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматов 28–30 (общая методика)**. К раствору 5 ммoleй соответствующего *N*-алкоксикарбамата в 6 мл  $CH_2Cl_2$  при –20 °С прибавляли 10 ммoleй  $Bu^tOCi$  в 3 мл  $CH_2Cl_2$ , выдерживали 0.5 ч при 20 °С (в случае 30 2 ч), упаривали в вакууме (10 Торр), выдерживали 10 мин при 3 Торр.

**Метил-*N*-*n*-октил-*N*-хлороксикарбамат (28)**, желтоватая жидкость,  $n_D^{20}$  1.4520. Спектр ЯМР  $^1H$  (100 МГц,  $CCl_4$ ): 0.88 (т, 3 H,  $(CH_2)_7Me$ ,  $J = 7$ ); 1.05–1.93 (м, 12 H,  $OCH_2(CH_2)_6Me$ ); 3.83 (с, 3 H,  $CO_2Me$ ); 3.89 (т, 2 H,  $NOCH_2$ ,  $J = 7$ ). Найдено (%): Cl, 14.72.  $C_{10}H_{20}ClNO_3$ . Вычислено (%): Cl, 14.91.

**Этил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамат (29)**, желтоватая жидкость, т.кип. 45–46 °С (3 Торр),  $n_D^{24}$  1.4341. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.37 (т, 3 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 3.81 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 4.35 (к, 2 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ). Найдено (%): Cl, 22.80.  $C_4H_8ClNO_3$ . Вычислено (%): Cl, 23.09.

**Этил-*N*-изопропокси-*N*-хлоркарбамат (30)**, желтоватая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.28 (д, 6 H,  $NOCHMe_2$ ,  $J = 6.3$ ); 1.36 (т, 3 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 4.31 (септ, 1 H,  $NOCHMe_2$ ,  $J = 6.3$ ); 4.33 (к, 2 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ). Найдено (%): Cl, 19.46.  $C_6H_{12}ClNO_3$ . Вычислено (%): Cl, 19.52.

**Синтез *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматов 31–36 (общая методика)**. Раствор 8 ммoleй *N*-алкокси-*N*-хлоркарбамата 28–30 в 20 мл MeCN и 26 ммoleй  $AsONa$  перемешивали 25 ч при 20 °С, осадок отфильтровывали и промывали  $Et_2O$ , фильтрат упаривали в вакууме (20 Торр). Остаток экстрагировали 20 мл  $Et_2O$ , экстракт упаривали в вакууме, остаток выдерживали 0.5 ч при 3 Торр и 20 °С.

**Метил-*N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамат (31)**, выход 85.5%, бесцветная жидкость, т.кип. 69–70 °С (3 Торр),  $n_D^{22}$  1.4213. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $C_6D_6$ ): 1.59 (с, 3 H,  $CO_2Me$ ); 3.30 (с,  $NOMe$ ); 3.66 (с, 3 H,  $CO_2Me$ ); (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 2.19 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 3.89 (с, 6 H,  $CO_2Me$  и  $NOMe$ ). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 1805 (C=O); 1780 (C=O). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 164  $[M + H]^+$  (3.5); 163  $[M]^+$  (9.8); 162 (8.5); 133 (9.9); 106 (7.9); 105 (100); 104 (16.0); 91 (11.3); 89 (13.2); 75 (7.1); 61 (29.6); 58 (48.5); 44 (89.5). Найдено (%): C, 36.95; H, 5.44; N, 8.53.  $C_5H_9NO_5$ . Вычислено (%): C, 36.81; H, 5.56; N, 8.59.

**Метил-*N*-метокси-*N*-пропионилоксикарбамат (32)**, выход 74.2%, бесцветная жидкость, т.кип. 59–60 °С (1 Торр),  $n_D^{22}$  1.4222. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.16 (т, 3 H,  $CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 2.40 (к, 2 H,  $CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 3.82 (с, 6 H,  $CO_2Me$  и  $NOMe$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 178  $[M + H]^+$  (5.9); 177  $[M]^+$  (0.5); 176 (0.8); 106 (57.0); 105 (11.0); 104 (100). Найдено (%): C 40.94; H, 6.30; N, 7.72.  $C_6H_{11}NO_5$ . Вычислено (%): C, 40.68; H, 6.26; N, 7.91.

**Метил-*N*-ацетокси-*N*-*n*-октилоксикарбамат (33)**, выход 93.4%, бесцветная жидкость,  $n_D^{20}$  1.4385. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.79 (т, 3 H,  $(CH_2)_7Me$ ,  $J = 7$ ); 1.13–1.33 (м, 10 H,  $OCH_2CH_2(CH_2)_5Me$ ); 1.58 (квint, 2 H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 7$ ); 2.09, 3.79 (оба с, по 3 H,  $CO_2Me$ ); 3.97 (т, 2 H,  $NOCH_2$ ,  $J = 7$ ). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 1805 (C=O); 1780 (C=O). Найдено (%): C, 55.08; H, 8.95; N, 5.20.  $C_{12}H_{23}NO_5$ . Вычислено (%): C, 55.16; H, 8.87; N, 5.36.

**Этил-*N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамат (34)**, выход 92.3%, желтоватая жидкость,  $n_D^{22}$  1.4232. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.35 (т, 3 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 2.19 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 3.89 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 4.32 (к, 2 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 1780 (C=O); 1755 (C=O). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 177  $[M]^+$  (1.7); 146 (7.5); 119 (12.7); 118 (13.6); 90 (15.7); 75 (23.1); 74 (79.4); 73 (34.7); 72 (11.8); 59 (100); 58 (32.3); 46 (59.5); 45 (67.7); 43 (74.7). Найдено (%): C, 40.41; H, 6.31; N, 7.78.  $C_6H_{11}NO_5$ . Вычислено (%): C, 40.68; H, 6.26; N, 7.91.

**Этил-*N*-бензоилокси-*N*-метоксикарбамат (35)**, выход 60.5%, желтоватая жидкость,  $n_D^{22}$  1.4879, может храниться при –5 °С не более суток. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.35 (т, 3 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 3.97 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 4.38 (к, 2 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 7.49 (т, 2 H, C(3)H, C(5)H,  $J = 6.9$ );

7.64 (т, 1 H, C(4)H,  $J = 6.9$ ); 8.11 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H,  $J = 6.9$ ). Найдено (%): C, 55.04; H, 5.70; N, 5.47.  $C_{11}H_{13}NO_5$ . Вычислено (%): C, 55.23; H, 5.48; N, 5.85.

**Этил-*N*-ацетокси-*N*-изопропоксикарбамат (36)**, выход 98.0%, желтоватая жидкость,  $n_D^{22}$  1.4211. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.28 (д, 6 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.3$ ); 1.33 (т, 3 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 2.17 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 4.30 (к, 2 H,  $CO_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 4.33 (септ, 1 H,  $NOCH_2Me$ ,  $J = 6.3$ ). Найдено (%): C, 46.61; H, 7.35; N 6.59.  $C_8H_{15}NO_5$ . Вычислено (%): C, 46.82; H, 7.37; N, 6.83.

***N*-Хлор-*N*-этоксibenзамид (37)** получен, как описано ранее<sup>9</sup>.

***N*-Ацетокси-*N*-этоксibenзамид (38)**. Раствор 0.505 г (2.5 ммоль) соединения 37 в 10 мл MeCN при перемешивании прибавили к смеси 0.52 г (6.3 ммоль) AcONa и 10 мл MeCN, перемешивали 25 ч при 20 °С, отфильтровали осадок, фильтрат упарили в вакууме (17 Торр). Остаток экстрагировали 18 мл бензола, экстракт упарили в вакууме (17 Торр), остаток выдержали при 3 Торр. Получено 0.51 г (90.3%) соединения 38, желтоватая жидкость,  $n_D^{24}$  1.5085. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.29 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 2.11 (с, 3 H,  $O_2CMe$ ); 4.24 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 7.43 (т, 2 H, C(3)H, C(5)H,  $J = 6.9$ ); 7.55 (т, 1 H, C(4)H,  $J = 6.9$ ); 7.78 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H,  $J = 6.9$ ) совпадает со спектром ЯМР  $^1H$  заведомого образца<sup>8</sup>.

***N*-Хлор-*N*-этоксiben-*n*-толуолсульфамид (39)** получен хлорированием *N*-этоксiben-*n*-толуолсульфамида<sup>14</sup> трет-бутилгипохлоритом в  $CH_2Cl_2$  по известной методике<sup>6</sup>, желтоватая жидкость,  $n_D^{30}$  1.5332. Найдено (%): C, 43.01; H, 4.95; Cl, 14.29.  $C_9H_{12}ClNO_3S$ . Вычислено (%): C, 43.29; H, 4.84; Cl, 14.20.

**Взаимодействие соединения 39 с AcONa**. Смесь 0.62 г (2.5 ммоль) соединения 39, 1.42 г (17.3 ммоль) AcONa и 25 мл MeCN перемешивали 20 ч при 20 °С, отфильтровывали осадок, фильтрат упарили в вакууме (20 Торр). Остаток экстрагировали 13 мл бензола, экстракт упарили в вакууме, остаток выдерживали при 2 Торр. Получено 0.55 г (88.7%) непрореагировавшего соединения 39, идентифицированно по спектру ЯМР  $^1H$ .

**Алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацетоксимочевин 16—18, 20—26 (общая методика)**. *N*-Алкокси-*N*-ацетоксимочевину (3 ммоль) растворяли в спирте (10—15 мл) и выдерживали при 20—30 °С (см. табл. 1). Затем удаляли спирт в вакууме, остаток экстрагировали эфиром (30 мл), экстракт перемешивали со смесью  $NaHCO_3$  (1.3 г) и воды (1 мл), отделяли органическую фазу и упаривали в вакууме. Остаток выдерживали 20 мин при 1 Торр и 25—30 °С. Выходы продуктов 40—47 приведены в табл. 1.

***N,N*-Диметил-*N'*-метокси-*N'*-*n*-пропоксимочевина (40)** бесцветная жидкость, т. кип. 95—95.5 °С (1 Торр);  $n_D^{25}$  1.4449. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.96 (т, 3 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.1$ ); 1.67 (секст, 2 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.1$ ); 3.00 (с, 6 H,  $NMe_2$ ); 3.73 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 3.91 (т, 2 H,  $NOCH_2$ ,  $J = 7.1$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 177 [ $M + H$ ]<sup>+</sup> (7.7); 175 (6.4); 174 (9.9); 161 (32.8); 160 (11.0); 146 (14.0); 145 (19.0); 133 (11.2); 118 (13.9); 117 (46.5); 116 (29.3); 105 (12.9); 104 (24.3); 103 (40.2); 90 (14.3); 89 (100); 73 (20.7); 72 (23.5). Найдено (%): C, 47.82; H, 9.17; N, 15.63.  $C_7H_{16}N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 47.71; H, 9.15; N 15.90.

***N,N*-диметил-*N'*-метокси-*N'*-этоксимочевина (41)**, идентифицирована с заведомым образцом<sup>6</sup> по спектру ЯМР  $^1H$ .

***N*-Метил-*N'*-метокси-*N'*-*n*-пропоксимочевина (42)**, бесцветная жидкость, т. кип. 91—92 °С (1 Торр),  $n_D^{20}$  1.4491. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.98 (т, 3 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 1.72 (секст, 2 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 2.87 (д, 3 H,  $NMe$ ,  $J = 4.8$ ); 3.82 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 4.00 (т, 2 H,  $NOCH_2$ ,

$J = 7.5$ ); 6.15 (уш.с, 1 H, NH). Найдено (%): C, 44.59; H, 8.86; N, 17.11.  $C_6H_{14}N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 44.43; H, 8.70; N, 17.27.

***N*-Метокси-*N'*-(1-нафтил)метил-*N*-этоксимочевина (43)**, вязкая желтоватая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.19 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ); 3.73 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 4.02 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ); 4.83 (д, 2 H,  $CH_2NH$ ,  $J = 5.1$ ); 6.31 (уш.с, 1 H, NH); 7.26—7.63 (м, 4 H, C(3)H, C(5)H, C(6)H, C(7)H); 7.71—7.86 (м, 2 H, C(2)H, C(4)H); 7.95 (д, 1 H, C(8)H,  $J = 8$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 274 [ $M$ ]<sup>+</sup> (3.5), 243 [ $M - MeO$ ]<sup>+</sup> (19.3), 229 [ $M - EtO$ ]<sup>+</sup> (3.5), 201 (23.7), 200 (63.5), 182 (15.3), 156 (38.0), 155 (11.8), 154 (23.7), 142 (11.5), 141 (56.0), 129 (100), 128 (46.8), 127 (42.7). Найдено (%): N, 10.03.  $C_{15}H_{18}N_2O_3$ . Вычислено (%): N, 10.21.

***N*-Метокси-*N*-этоксимочевина (44)**, бесцветная жидкость,  $n_D^{20}$  1.4493. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.32 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 3.83 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 4.12 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 5.50, 5.93 (оба с, по 1 H, NH). Найдено (%): C, 35.93; H, 7.80; N, 20.69.  $C_4H_{10}N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 35.82; H, 7.51; N, 20.88.

***N*-*n*-Бутокси-*N*-метоксимочевина (45)**, желтоватая жидкость,  $n_D^{25}$  1.4495. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.95 (т, 3 H,  $CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 1.42 (секст, 2 H,  $CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 1.67 (квинт, 2 H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ,  $J = 7.5$ ); 3.81 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 4.04 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 7.5$ ); 6.05, 6.38 (оба с, по 1 H, NH). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 163 [ $M + H$ ]<sup>+</sup> (5.9), 161 (3.0), 160 (3.0), 146 (3.2), 133 (12.7), 131 (15.4), 119 (6.0), 116 (9.4), 105 (4.6), 104 (21.5), 89 (56.4), 88 (91.1), 77 (42.7), 76.6 (11.1), 75 (48.1), 73 (10.0), 70 (46.4), 61 (56.5), 60 (48.6), 59 (100), 58 (36.6), 56 (70.1), 54 (15.1), 46 (16.0), 45 (57.2), 44 (54.4). Найдено (%): C, 44.21; H, 8.51; N, 17.38.  $C_6H_{14}N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 44.43; H, 8.70; N, 17.27.

***N*-*n*-Бутокси-*N*-этоксимочевина (46)**, желтоватая жидкость, т. кип. 56—58 °С (1 Торр) (с разл.),  $n_D^{25}$  1.4465. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.91 (т, 3 H,  $O(CH_2)_3Me$ ,  $J = 7.5$ ); 1.27 (т, 3 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ); 1.38 (секст, 2 H,  $OCH_2CH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.5$ ); 1.63 (квинт, 2 H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ,  $J = 7.5$ ); 3.99 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 7.5$ ); 4.06 (к, 2 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ); 6.01 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 178 [ $M + 2 H$ ]<sup>+</sup> (10.5), 177 [ $M + H$ ]<sup>+</sup> (100), 163 (12.4), 134 (10.1), 133 (37.0), 131 (25.9), 105 (27.9), 103 (43.7). Найдено (%): C, 47.54; H, 9.22; N, 15.50.  $C_7H_{16}N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 47.71; H, 9.15; N, 15.90.

***N*-*n*-Додецилокси-*N*-метоксимочевина (47)**, бесцветные кристаллы, т. пл. 46—49 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.88 (т, 3 H,  $O(CH_2)_{11}Me$ ,  $J = 7$ ); 1.20—1.40 (м, 18 H,  $OCH_2CH_2(CH_2)_9Me$ ); 1.66 (квинт, 2 H,  $NOCH_2CH_2$ ,  $J = 7$ ); 3.83 (с, 3 H,  $NOMe$ ); 4.04 (т, 2 H,  $NOCH_2$ ,  $J = 7$ ); 5.32 (уш.с, 1 H, NH); 5.9 (уш.с, 1 H, NH). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 1708 ( $C=O$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 274 [ $M$ ]<sup>+</sup> (0.1), 259 [ $M - Me$ ]<sup>+</sup> (0.1), 245 [ $M - Et$ ]<sup>+</sup> (0.1), 113 (8.0), 111 (10.1), 99 (15.5); 86. (11.1), 85 (67.7), 84 (20.0), 71 (83.9), 70 (41.9), 69 (66.0), 68 (24.2), 67 (27.0), 63 (28.2), 58 (31.8), 57 (100), 56 (66.9), 55 (83.0), 54 (24.1). Найдено (%): C, 61.54; H, 10.95; N, 10.14.  $C_{14}H_{30}N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 61.28; H, 11.02; N, 10.21.

***N*-Изопропокси-*N'*-метил-*N*-пропоксимочевина (48)**, бесцветная жидкость,  $n_D^{20}$  1.4472. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.97 (т, 3 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 1.28 (д, 6 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.3$ ); 1.69 (секст, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 2.86 (д, 3 H,  $NHMe$ ,  $J = 4$ ); 3.97 (т, 2 H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7.2$ ); 4.30 (септ, 1 H,  $OCH_2Me$ ,  $J = 6.3$ ); 6.13 (уш.с, 1 H, NH). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 190  $M^+$  (6.2); 189 (1.8); 188 (2.0); 133 (14.1); 132 (29.2); 131 (21.4); 130 (68.2); 118 (10.5); 90 (25.4); 89 (35.8); 88 (34.0); 73 (19.3); 59 (21.4); 58 (70.7); 43 (100). Найдено (%): C, 50.35; H, 9.42;

N, 14.81.  $C_8H_{18}N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 50.51; H, 9.54; N, 14.72.

***N,N*-Диметил-*N'*-изопропоксид-*N'*-пропоксимочевина (49)**, бесцветная жидкость,  $n_D^{20}$  1.4460. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.95 (т, 3H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 1.25 (д, 6H,  $OCHMe_2$ ,  $J = 6.3$ ); 1.63 (секст, 2H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 3.01 (с, 6H,  $NMe_2$ ); 3.86 (т, 2H,  $OCH_2CH_2Me$ ,  $J = 7$ ); 4.21 (септ, 1H,  $OCHMe_2$ ,  $J = 6.3$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 204  $[M]^+$  (1.1); 146 (3.5); 144 (3.0); 104 (19.4); 101 (18.5); 73 (17.1); 72 (100); 59 (45.8); 57 (12.6); 45 (16.3); 44 (29.2); 43 (24.3). Найдено (%): C, 53.03; H, 9.94; N, 13.65.  $C_9H_{20}N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 52.92; H, 9.87; N, 13.71.

**Метил-*N,N*-диметоксикарбамат (50)**. А. Раствор 0.29 г (1.8 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамата **31** в 2 мл MeOH выдерживали 8 суток при 20 °С, упарили MeOH в вакууме, остаток экстрагировали пентаном, экстракт упарили, остаток перегнали в вакууме. Получено 0.14 г (58.2%) *N,N*-диметоксикарбамата **50**, бесцветная жидкость, т. кип. 52–55 °С (9 Торр). Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 3.83 (с, 6H,  $NOMe$ ); 3.88 (с, 3H,  $CO_2Me$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 136  $[M + H]^+$  (2.2); 134  $[M - H]^+$  (5.6); 133 (5.8); 105 (43.8); 104 (32.0); 76 (96.4); 61 (56.0); 58 (47.2); 46 (27.6); 45 (32.2); 44 (100). Найдено (%): C, 35.43; H, 6.81; N, 10.60.  $C_4H_9NO_4$ . Вычислено (%): C, 35.56; H, 6.71; N, 10.37.

**Б.** Метанолиз *N*-метокси-*N*-пропионилоксикарбамата **32** в аналогичных условиях привел к *N,N*-диметоксикарбамату **50** с выходом 61.4%.

**Метил-*N*-метокси-*N*-н-октилоксикарбамат (51)**. Раствор 0.28 г (1.1 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-н-октилоксикарбамата **33** в 3 мл MeOH выдержали 3 суток при 20 °С, упарили MeOH в вакууме, остаток обрабатывали смесью гексана и  $NaHCO_3/H_2O$ , отделили гексановый экстракт, упарили в вакууме, остаток выдержали 0.5 ч при 20 °С и 2 Торр. Получено 0.245 г (98%) *N*-метокси-*N*-н-октилоксикарбамата **51**, бесцветная жидкость,  $n_D^{20}$  1.4345. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.88 (т, 3H,  $(CH_2)_7Me$ ,  $J = 6.9$ ); 1.24–1.43 (м, 10H,  $OCH_2CH_2(CH_2)_5Me$ ); 1.67 (квинт, 2H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 6.9$ ); 3.80 (с, 3H,  $NOMe$ ); 3.87 (с, 3H,  $CO_2Me$ ); 4.00 (т, 2H,  $NOCH_2$ ,  $J = 6.9$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 234  $[M + H]^+$  (3.8); 233  $[M]^+$  (0.6); 232 (0.6); 203 (13.3); 202 (100); 121 (10.9); 111 (37.5); 106 (19.7); 104 (16.2). Найдено (%): C, 56.51; H, 10.05; N, 5.82.  $C_{11}H_{23}NO_4$ . Вычислено (%): C, 56.63; H, 9.94; N, 6.00.

**Метил-*N*-этокси-*N*-н-октилоксикарбамат (52)** получен, как описано выше, этанолизом *N*-ацетокси-*N*-н-октилоксикарбамата **33** в течение 120 суток при 20 °С с выходом 78.5%, желтоватая жидкость,  $n_D^{20}$  1.4348. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 0.88 (т, 3H,  $(CH_2)_7Me$ ,  $J = 6.7$ ); 1.24–1.36 (м, 10H,  $OCH_2CH_2(CH_2)_5Me$ ); 1.29 (т, 3H,  $NOCH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ); 1.66 (квинт, 2H,  $OCH_2CH_2$ ,  $J = 6.7$ ); 3.85 (с, 3H,  $CO_2Me$ ); 3.99 (т, 2H,  $NOCH_2$ ,  $J = 6.7$ ); 4.06 (к, 2H,  $NOCH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 248  $[M + H]^+$  (10.3); 247  $[M]^+$  (6.3); 229 (4.3); 216 (1.3); 204 (8.2); 202 (31.4); 145 (9.8); 135 (69.2); 120 (51.8); 119 (11.1); 118 (100). Найдено (%): C, 58.10; H, 10.27; N, 5.51.  $C_{12}H_{25}NO_4$ . Вычислено (%): C, 58.27; H, 10.19; N, 5.66.

**Метанолиз этил-*N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамата (34)**. Раствор 1.10 г (6.21 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамата **34** в 10 мл MeOH выдерживали 98 ч при 20 °С, затем MeOH удалили в вакууме (17 Торр) в охлаждаемую ловушку, остаток экстрагировали 25 мл пентана, экстракт упарили и остаток перегнали в вакууме (4 Торр). Получено 0.32 г (34%) этил-*N,N*-диметоксикарбамата **53**, бесцветная жидкость,  $n_D^{25}$  1.4200. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.36 (т, 3H,  $MeCH_2$ ,  $^2J = 7$ ); 3.83 (с, 6H,  $MeO$ ); 4.32 (к, 2H,

$CO_2CH_2Me$ ,  $^2J = 7$ ). Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 150  $[M + H]^+$  (0.5); 149  $[M]^+$  (4.1); 148 (62.4); 118 (44.6); 117 (19.6); 116 (100); 104 (10.2); 76 (9.5); 75 (20.4); 73 (9.0). Найдено (%): C, 40.35; H, 7.68; N, 9.20.  $C_5H_{11}NO_4$ . Вычислено (%): C, 40.27; H, 7.43; N, 9.39.

Остаток после экстракции пентаном нейтрализовали  $NaHCO_3$  и экстрагировали 15 мл эфира. После упаривания эфирного экстракта в вакууме получено 0.054 г (7.3%) этил-*N*-метоксикарбамата **54**, идентифицированного по спектру ЯМР  $^1H$  с заводским образцом<sup>13</sup>. В MeOH-конденсате, собранном в ловушку, найдено (ГЖХ) 0.287 г (44.4%) метил-этилкарбоната.

**трет-Бутанолиз *N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамата (31)**. Раствор 0.135 г (0.83 ммоль) соединения **31** в 3 мл  $Bu^tOH$  выдерживали 7 суток при 28–30 °С, затем удалили  $Bu^tOH$  в вакууме (2 Торр, 30 °С). Получено 0.082 г (60.7%) исходного соединения **31**, идентифицированного по спектру ЯМР  $^1H$ .

Аналогично *N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамат **34** после выдерживания в течение 3 суток при 22 °С в  $Bu^tOH$  был регенерирован с выходом 82.7%.

**Восстановление *N*-ацетокси-*N*-метоксикарбамата 34 в пропан-2-оле**. Раствор 0.31 г (1.73 ммоль) соединения **34** в 5 мл  $Pr^iOH$  выдержали 8 суток при 28 °С, удалили  $Pr^iOH$  в вакууме (20 Торр), остаток хроматографировали на колонке ( $Al_2O_3$ , элюент гексан– $Et_2O$ ). Получили 0.074 г (36.2%) соединения **55**, 0.042 г (20.4%) *N*-метоксикарбамата **54** и 0.02 г (6.5%) соединения **34**, идентифицированных по спектрам ЯМР  $^1H$ . *N,N'*-Диметокси-*N,N'*-ди(этоксикарбонил)гидразин (**55**), бесцветная жидкость,  $n_D^{20}$  1.4330. Идентифицирован сравнением спектра ЯМР  $^1H$  со спектром заводского образца<sup>13</sup> (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.35 (т, 6H,  $MeCH_2$ ,  $J = 6.9$ ); 3.89 (с, 6H,  $MeO$ ); 4.32 (к, 4H,  $CH_2Me$ ,  $J = 6.9$ ).

**Метанолиз этил-*N*-ацетокси-*N*-изопропоксикарбамата (36)**. Раствор 0.23 г (1.1 ммоль) соединения **36** в 2 мл MeOH выдерживали 120 ч при 20 °С, затем отгоняли MeOH в вакууме (20 Торр) в ловушку, остаток выдерживали 1 ч при 20 °С и 2 Торр. Получено 0.085 г (44%) этил-*N*-изопропоксид-*N*-метоксикарбамата **56**, бесцветная жидкость,  $n_D^{23}$  1.4161. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1.29 (д, 6H,  $Me_2CH$ ,  $J = 6.3$ ); 1.35 (т, 3H,  $MeCH_2$ ,  $J = 7.2$ ); 3.77 (с, 3H,  $MeO$ ); 4.26 (септ, 1H,  $CHMe_2$ ,  $J = 6.3$ ); 4.29 (к, 2H,  $CH_2O$ ,  $J = 7.2$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%)): 177  $[M]^+$  (1.3); 133 (26.2); 88 (16.4); 75 (10.0); 74 (88.9); 61 (100); 60 (50.9); 59 (15.8); 58 (17.0); 56 (13.8); 46 (95.3); 45 (37.8); 43 (26.1); 42 (28.8). Найдено (%): C, 47.22; H, 8.70; N, 7.65.  $C_7H_{15}NO_4$ . Вычислено (%): C, 47.45; H, 8.53; N, 7.90.

В конденсате найден метилэтилкарбонат, выход (ГЖХ) 0.044 г (38.7%).

**Метанолиз *N*-ацетокси-*N*-метоксиамины 1**. Раствор 0.48 г (2.34 ммоль) соединения **1** и 0.3 г (3 ммоль) триэтиламина в 5 мл MeOH выдержали 6 суток при 20 °С, удалили MeOH в вакууме, остаток экстрагировали  $Et_2O$ , промыли водой, высушили над  $MgSO_4$ , удалили  $Et_2O$  в вакууме, остаток перегнали. Получено 0.24 г (57.5%) метил-2-(*N,N*-диметоксиамино)-2-метилпропаноата (**57**), идентифицированного сравнением спектра ЯМР  $^1H$  со спектром заводского образца<sup>2с</sup>.

**Метанолиз *N*-ацетокси-*N*-этоксibenзамиды (38)**. Раствор 0.42 г (1.9 ммоль) соединения **38** в 4 мл MeOH выдерживали 6 суток при 20 °С, удалили метанол в вакууме (17 Торр). Остаток фракционировали в вакууме. Получено 0.048 г (20.7%) бензойной кислоты и 0.124 г (48%) метилбензоата, идентифицированных с помощью ГЖХ и по спектрам ЯМР  $^1H$ .

**Взаимодействие *N*-ацетокси-*N*-этоксibenзамиды (37) с MeONa в диметоксигане**. Смесь 1.26 г (5.64 ммоль) соеди-



нения 38, 20 мл абс. DME и 0.34 г (6.25 ммоль) MeONa перемешивали при 20 °С 36 ч, пропускали CO<sub>2</sub>, отфильтровывали осадок, фильтрат упарили в вакууме, остаток экстрагировали Et<sub>2</sub>O. Эфирный экстракт упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гексан—Et<sub>2</sub>O). Получено 0.18 г (23.4%) метилбензоата и 0.26 г (30.6%) этилбензоата, идентифицированных с помощью ГЖХ и по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант 99-00157).

### Список литературы

1. М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, В. Ф. Рудченко, С. М. Игнатов, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1989, 1825 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1989, **38**, 1672 (Engl. Transl.)].
2. (a) В. Ф. Рудченко, Р. Г. Костяновский, *Успехи химии*, 1998, 203; (b) V. F. Rudchenko, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 725; (c) R. G. Kostyanovsky, V. F. Rudchenko, V. G. Shtamburg, I. I. Chervin, and S. H. Nasibov, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 4245; (d) V. F. Rudchenko, S. M. Ignatov, I. I. Chervin, and R. G. Kostyanovsky, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 2233.
3. (a) Р. Г. Костяновский, О. А. Паньшин, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1965, 564 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1965, **14** (Engl. Transl.)]; (b) О. А. Паньшин, В. П. Нечипаренко, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1966, 228 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1966, **15** (Engl. Transl.)].
4. В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, В. Н. Сердюк, А. П. Плешкова, *Вестник Днепротровского нац. ун-та*, 2000, вып. 5, 13; В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, В. Н. Сердюк, С. П. Ивонин, *Журн. орган. химии*, 1999, **35**, 1578 [*Russ. J. Org. Chem.*, 1999, **35** (Engl. Transl.)]; В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, В. Н. Сердюк, С. П. Ивонин, *Журн. орг. хим.*, 1999, **35**, 1120 [*Russ. J. Org. Chem.*, 1999, **35** (Engl. Transl.)]; В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, В. Н. Сердюк, А. П. Плешкова, С. П. Ивонин, *Укр. хим. журн.*, 2002, **68**, 49.
5. В. Г. Штамбург, В. Ф. Рудченко, Ш. С. Насибов, И. И. Червин, А. П. Плешкова, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1981, 2320 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1981, **30**, 4907 (Engl. Transl.)].
6. В. Ф. Рудченко, В. И. Шевченко, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1986, 598 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1986, **35**, 543 (Engl. Transl.)].
7. В. Г. Штамбург, В. Ф. Рудченко, Ш. С. Насибов, И. И. Червин, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1981, 449 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1981, **30**, 423 (Engl. Transl.)].
8. G. R. Gerdes, S. A. Glover, J. F. Ten Have, and C. A. Rowbottom, *Tetrahedron Lett*, 1989, **30**, 2649.
9. A. M. Bonin, S. A. Glover, and G. P. Hammond, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 1173.
10. S. A. Glover and G. P. Hammond, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 9684.
11. J. J. Cambell and S. A. Glover, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1992, No. 3, 1661.
12. A. Rauk and S. A. Glover, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 2337.
13. R. J. Crawford and R. Raaph, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 2419.
14. A. S. Singha and B. N. Misra, *Ind. J. Chem. Sect. A*, 1982, **21**, 361.

Поступила в редакцию 24 декабря 2002;  
после доработки — 29 августа 2003